

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-110104  
(43)Date of publication of application : 28.04.1998

---

(51)Int.CI. C08L101/06  
C08J 3/24  
C08K 11/00  
C12P 7/62

---

(21)Application number : 08-265711 (71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD  
(22)Date of filing : 07.10.1996 (72)Inventor : KOBAYASHI SHIRO  
UYAMA HIROSHI  
UCHIDA HIROMI  
IKEDA RYOHEI

---

**(54) CURABLE RESIN COMPOSITION AND CURING THEREOF**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition useful as a coated membrane forming material such a coating material and an ink, and an adhesive, etc., by blending a high polymer compound simultaneously having hydroxyl group, carboxyl group or an ester thereof in a side chain and a hydrolase.

**SOLUTION:** This curable resin composition consists of (A) a high polymer compound having hydroxyl group, carboxyl group or an ester thereof in a side chain, and 1000-2,000,000 number averaged molecular weight, and (B) a hydrolase (suitably a lipase originated from microorganisms belonging to the genuses of *Pseudomonas*, *Candida* and *Aspergillus*). The component (A) is preferably obtained by copolymerizing a vinyl monomer having a hydroxyl group in a side chain such as ethylene glycol (meth)acrylate, with a vinyl monomer having carboxyl or an ester thereof in a side chain. As a solvent used in crosslinking the objective composition, an ether-based solvent, etc., are preferable. The objective composition preferably contains 0.5-2mol equivalent carboxyl to 1mol hydroxyl group.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-110104

(43)公開日 平成10年(1998)4月28日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 8 L 101/06  
C 0 8 J 3/24  
C 0 8 K 11/00  
C 1 2 P 7/62

識別記号  
C E R

F I  
C 0 8 L 101/06  
C 0 8 J 3/24  
C 0 8 K 11/00  
C 1 2 P 7/62

C E R Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-265711

(22)出願日 平成8年(1996)10月7日

(71)出願人 000222118  
東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号  
(72)発明者 小林 四郎  
宮城県仙台市太白区八木山南1-8-21  
(72)発明者 宇山 浩  
宮城県仙台市太白区郡山6-5-7-205  
(72)発明者 内田 弘美  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内  
(72)発明者 池田 良平  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、及びその硬化方法

(57)【要約】

【課題】 塗料、インキ等の塗膜形成材料、接着剤等に有用な硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、水酸基とカルボキシル基又はそのエステルを有し、さらに加水分解酵素を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物、並びに無溶剤あるいは非水系の有機溶剤中で上記樹脂組成物を硬化させる方法である。加水分解酵素によるエステルの加水分解反応の逆反応であるエステル合成反応やエステル交換反応を利用する本発明の硬化方法を用いれば、ドライヤー等の添加や加熱などを必要としない温和な条件で架橋反応を行うことが可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖に水酸基とカルボキシル基又はそのエステルを有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 側鎖に水酸基を有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、側鎖にカルボキシル基又はそのエステルを有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 側鎖に水酸基を有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、カルボキシル基又はそのエステルを有する数平均分子量1,000未満の低分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 側鎖にカルボキシル基又はそのエステルを有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、水酸基を有する数平均分子量1,000未満の低分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 加水分解酵素がリバーゼであることを特徴とする、請求項1~4いずれか記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1~5いずれか記載の硬化性樹脂組成物を、無溶剤あるいは非水系の有機溶媒中で架橋させることを特徴とする、硬化性樹脂組成物の硬化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水酸基とカルボキシル基又はそのエステルを有し、さらに加水分解酵素を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物、並びに無溶剤あるいは非水系の有機溶媒中で、加水分解酵素によるエステルの加水分解反応の逆反応であるエステル合成反応及びエステル交換反応を利用して硬化性樹脂組成物を硬化させる方法に関する。更に詳しくは、塗料、インキ等の塗膜形成材料、接着剤等に有用な加水分解酵素を含む硬化性樹脂組成物、及びその硬化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エステル合成反応やエステル交換反応が、リバーゼやエステラーゼ、ある種のプロテアーゼにより触媒されることが知られている。これらの酵素は、水溶液中ではカルボン酸エステルやタンパク質等の加水分解反応を触媒する酵素であるが、非水系の有機溶媒中で反応を行うことにより、加水分解反応の逆反応であるエステル合成反応やエステル交換反応が効率よく進行する。

【0003】 有機溶媒中でのエステル交換反応を用いて油脂(トリグリセリド)の改質が行われている。エステル合成反応については、例えば、特開昭60-58086号公報には、水分散型高分子重合体粒子に固定化した

リバーゼを用いて、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸等の酸と、メタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコールからエステルを製造する方法が示されている。また、特開昭62-278990号公報には、リバーゼ等の加水分解酵素を光硬化性樹脂によって包括固定化した酵素を用いて、酸とアルコールからエステルを製造する方法が示されている。さらに、特開平6-62859号公報には、有機溶媒中で酵素が安定に、かつ効率良く作用するため、二分子膜形成能のある中性の界面活性剤で修飾された疎水性酵素を光架橋性樹脂に固定化した酵素を用いて、有機溶媒中でエステル合成を行う方法が示されている。

【0004】 有機溶媒中でのエステル合成反応やエステル交換反応を用いて、ポリエステルを得ることが試みられている。得られたポリエステルの数平均分子量は1000~1500程度であるが、ヒドロキシエステル、ヒドロキシ酸、ジオール-ジエステル、ジオール-二塩基酸、無水物-ジオール、ラクトン等から種々の組成を有するポリエステルを得ることが可能なことが示されている(G. Mezoul et al., Macromol. Rapid Commun., 16, 613 (1995).)。

【0005】 一方、漆は酵素の作用により常温で重合・硬化する耐久性に優れたフェノール系の塗料である。天然の原料漆液の組成は、日本産漆を例にとると次に示す通りである。

ウルシオール	60~65重量%
ゴム質	5重量%
含窒素化合物	2重量%
ラッカーゼ	0.2重量%
水	20~30重量%

この原料漆液を普通常温で攪拌して均一化し、さらにラッカーゼの失活を防ぐために45°C以下の温度で攪拌して、水分約3%の漆塗料を得る。これを塗工後、20~25°C、相対湿度70~80%の室(むろ)の中で一晩放置して漆を固化させる。漆の固化は、漆液の主成分であるフェノール性化合物、ウルシオール(カテコール環3位の側鎖として炭素数15の直鎖アルキル基及びアルケニル基を有する化合物の混合物)が、酸化還元酵素ラッカーゼの触媒作用によって酸化重合することにより生じることが知られている。

【0006】 近年、漆塗料の改質や漆塗料の代替品を得る目的で、様々な試みがなされている。例えば、特開昭57-141458号公報には、天然漆又は天然漆とアマニ油カテコール等の塗膜形成増量剤との混合物にアルテルナリア(Alternaria)属の微生物の培養液から得られるポリフェノールオキシダーゼを添加混合することで、乾燥時間の短縮と低品質漆の改良をはかる方法が示されている。特開昭63-221167号公報には、カテコール同族体、異性体、多価フェノール類、又はバラアミノフェノールと、カシューナットオイル又はその誘

導体をホルムアルデヒドで縮合させた共縮合物に天然漆を混合することにより、価格の低減をはかる方法が示されている。また、特開平1-163272号公報には、生漆又は黒め漆にバーオキシダーゼ又はバーオキシダーゼと過酸化水素を添加することにより造膜乾燥時間を著しく短縮させる方法が示されている。

【0007】特開平5-117591号公報には、化学合成で得られたウルシオール類似物であるカテコール誘導体（例えば、3-(9'z, 12'z, 15'z-オクタデカトリエニル)カテコール）に、可溶化デンプン質、ベクチン質等の植物性粘液質、及びラッカーゼ、アスコルビン酸酸化酵素、又はチロシナーゼ等の酸化還元酵素を添加し、天然漆に匹敵するコーティング組成物を得る方法が示されている。また同様に、特開平6-287516号公報には、ベンゼン環に炭素数15~22でメチレン基を介してcis配置の二重結合を2個以上有するアルケニル基と、2個以上の水酸基を置換基を持つカテコール誘導体からなるウルシオール類似物を含む合成漆塗料を得る方法が示されている。

【0008】これらの漆塗料の改質や漆塗料の代替品に用いられている酵素は全て、漆の固化反応を触媒するラッカーゼや、同様な触媒作用を有するバーオキシダーゼ等の酸化還元酵素である。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、塗料、インキ等の塗膜形成材料、接着剤等に有用な加水分解酵素を含む硬化性樹脂組成物、及びその硬化方法を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、側鎖に水酸基とカルボキシル基又はそのエステルを有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

【0011】更に本発明は、側鎖に水酸基を有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、側鎖にカルボキシル基又はそのエステルを有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

\*40



【0020】【式中、Rは水素原子、あるいは置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表す。】

【0021】上記一般式〔1〕中のRで表される置換もしくは未置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル

\*【0012】更に本発明は、側鎖に水酸基を有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、カルボキシル基又はそのエステルを有する数平均分子量1,000未満の低分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

【0013】更に本発明は、側鎖にカルボキシル基又はそのエステルを有する数平均分子量1,000~2,000,000の高分子化合物、水酸基を有する数平均分子量1,000未満の低分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

【0014】更に本発明は、加水分解酵素がリバーゼであることを特徴とする、上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

【0015】更に本発明は、上記の硬化性樹脂組成物を、無溶剤あるいは非水系の有機溶媒中で架橋させることを特徴とする、硬化性樹脂組成物の硬化方法を提供する。

【0016】本発明の、水酸基とカルボキシル基又はそのエステルを有し、さらに加水分解酵素を含む硬化性樹脂組成物、及びその硬化方法を用いれば、ドライヤー等の添加や加熱などを必要としない温和な条件で架橋反応を行うことが可能であり、塗料、インキ等の塗膜形成材料、接着剤等に有用な硬化物を容易に得ることができ

る。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】本発明の硬化性樹脂組成物は、側鎖に水酸基とカルボキシル基又はそのエステルを有する高分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物、あるいは水酸基を有する低分子化合物又は側鎖に水酸基を有する高分子化合物と、カルボキシル基又はそのエステルを有する低分子化合物又は側鎖にカルボキシル基又はそのエステルを有する高分子化合物、及び加水分解酵素からなる硬化性樹脂組成物である。

【0018】本発明の硬化性樹脂組成物中の加水分解酵素は、下記一般式〔1〕に示される反応を触媒するものである。

一般式〔1〕

【0019】

【化1】

基、tert-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。置換もしくは未置換のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。置換もしくは未置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、ナフチル基、アントラ

ニル基、フェナントリル基、ビレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、インデニル基等を挙げることができる。

【0022】本発明における側鎖に水酸基を有する高分子化合物は、側鎖に水酸基を有するビニルモノマーの重合体あるいは共重合体で、数平均分子量が1,000～2,000,000の高分子化合物である。側鎖に水酸基を有するビニルモノマーとしては、アクリル系ビニルモノマー、エチレン系ビニルモノマーがある。側鎖に水酸基を有するアクリル系ビニルモノマーとしては、例えば、エチレングリコール(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラブロビレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリブロビレングリコール(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリアミド、ダイアセトン(メタ)アクリアミド等を挙げることができる。また、側鎖に水酸基を有するエチレン系ビニルモノマーとしては、例えば、アリルアルコール、4-ヒドロキシ-1-ブテン、4-ヒドロキシメチルスチレン、4-ヒドロキシエチルスチレン、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-1-ブテン等を挙げることができる。さらに、ビニルアセテート等の高分子化合物あるいはその加水分解物を用いることも可能である。

【0023】本発明における側鎖に水酸基を有する高分子化合物として、側鎖に水酸基を有するビニルモノマーの重合体あるいは共重合体以外でも、数平均分子量が1,000～2,000,000の水酸基を有する高分子化合物であれば用いることができる。例えば、ポリカプロラクトンポリオール等のポリエステルポリオール、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール等のポリエーテルポリオール等を用いることが可能である。

【0024】本発明における側鎖にカルボキシル基又はそのエステルを有する高分子化合物は、側鎖にカルボキシル基又はそのエステルを有するビニルモノマーの重合体あるいは共重合体で、数平均分子量が1,000～2,000,000の高分子化合物である。側鎖にカルボキシル基を有するビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -クロル(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -ブロム(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -フルオロ(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸のハーフエステル等を挙げることができる。側鎖にカルボキシル基のエステルを有するビニルモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、n-ブロビル(メタ)アクリレート、イソブロビル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル-1-ヘキシル(メ

タ)アクリレート、3-ベンチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを挙げることができる。また、上記のカルボキシル基を有するビニルモノマーの重合体あるいは共重合体をエステル化して用いることも可能である。

【0025】本発明における側鎖に水酸基とカルボキシル基又はそのエステルを有する数平均分子量が1,000～2,000,000の高分子化合物は、前述の側鎖に水酸基を有するビニルモノマーと、側鎖にカルボキシル基又はそのエステルを有するビニルモノマーとの共重合体である。なお、共重合体の合成において、側鎖に水酸基、カルボキシル基又はそのエステルを有しないビニルモノマーと共重合することも可能である。側鎖に水酸基、カルボキシル基又はそのエステルを有しないビニルモノマーの例として、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルビロリドン、ブタジエン、イソブレン、アクリルニトリル、アセチレン、ビニルカルバゾール、ビニルビリジン、ビニルブチルエーテル、メチルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、メチルビニルケトン、無水マレイン酸等を挙げることができる。また、側鎖に水酸基、カルボキシル基又はそのエステルを有しないビニルモノマーは任意の割合で用いることが可能である。

【0026】本発明における側鎖に水酸基を有する高分子化合物として、天然高分子化合物あるいは変成した天然高分子化合物を用いることが可能である。天然高分子化合物としては、例えば、セルロース、ブルラン、キチン等を、変成した天然高分子化合物としては、例えば、酢酸セルロース、キトサン、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、シクロデキストリン等の環状多糖類、ニトロセルロース等の変成セルロース等を挙げることができる。

【0027】本発明における側鎖にカルボキシル基又はそのエステルを有する高分子化合物として、天然高分子あるいは変成した天然高分子を用いることが可能である。天然高分子化合物としては、例えば、アルギン酸等を、変成した天然高分子化合物としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等を挙げることができる。

【0028】本発明における水酸基を有する数平均分子量が1,000未満の低分子化合物としては、例えば、エチレングルコール、ベンタエリスリトール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ヘキサンジオール、ブロビレングリコール、シクロヘキサンジオール、オクタジオール、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサエチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアミン、テトラエチロールベンゾグアミン等を挙げることができる。

【0029】本発明におけるカルボキシル基を有する数

平均分子量が1,000未満の低分子化合物としては、例えば、コハク酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、o-フタル酸、m-フタル酸、p-フタル酸、ベンゼンテトラカルボン酸、トリメリット酸、グルタミン酸、ナフタレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸等を挙げることができる。また、分子内に水酸基とカルボキシル基を有するリンゴ酸、酒石酸、粘液酸等を用いることも可能である。

【0030】本発明におけるカルボキシル基のエステルを有する数平均分子量が1,000未満の低分子化合物としては、上記のカルボキシル基を有する低分子化合物を、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、シクロヘキサンノール、ヘキサンノール、オクタノール、ベンジルアルコール等のアルコールでエステル化した化合物を挙げることができる。

【0031】本発明における高分子化合物を得るための重合法としては、一般的なラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法等のビニル重合法を用いることができる。簡便に重合体を得るために、溶媒を用いたラジカル重合法が望ましいが、溶媒を用いない塊状重合法や水系の懸濁重合法、エマルジョン重合法等を用いて合成することも可能である。

【0032】本発明における高分子化合物を得るための重合法に用いられる溶媒としては、例えば、酢酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセルソルブアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、スルホラン、メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、n-ブタノール、イソプロパノール、エタノール、メタノール等を挙げることができる。

【0033】本発明の硬化性樹脂組成物において、これを構成する高分子化合物及び低分子化合物が有する水酸基、あるいはカルボキシル基又はそのエステルの数は2個以上であることが望ましい。

【0034】本発明の硬化方法は、有機溶媒中で加水分解酵素が触媒するエステルの加水分解反応の逆反応であるエステル合成反応やエステル交換反応を利用して架橋させることを特徴としている。したがって、本発明に使用される加水分解酵素は、有機溶媒中でエステル合成反応やエステル交換反応を触媒するものであれば特に制限はない。加水分解酵素のうちエステルを加水分解する酵素はエステラーゼと総称され、EC(酵素番号)3.1群(丸尾・田宮監修「酵素ハンドブック」朝倉書店(1982)等参照)に分類される。しかし、有機溶媒中では、酵素反応の基質となる水酸基やカルボキシル基又はそのエステルを有する高分子あるいは低分子化合物、さらにはタンパク質である酵素自体も構造が変化するため、水溶液中での反応で認められるような厳密な基質特異性が薄れ、エステラーゼで総称される酵素以外の加水分解酵素

も上記基質のエステル合成反応、エステル交換反応を触媒するものと考えられる本発明における加水分解酵素としては、例えば、カルボキシエステラーゼ、リバーゼ、ホスホリバーゼ、アセチルエステラーゼ、ベクチンエステラーゼ、コレステロールエステラーゼ、タンナーゼ、モノアシルグリセロールリバーゼ、ラクトナーゼ、リポプロテインリバーゼ等の一群のエステラーゼ、グルコシダーゼ、ガラクトシダーゼ、グルクロニダーゼ、キシロシダーゼ等のグリコシル化合物に作用するEC3.2群に分類される加水分解酵素、エポキシドヒドロラーゼ等のEC3.3群に分類される加水分解酵素、アミノペプチダーゼ、キモトリプシン、トリプシン、プラスミン、ズブチリシン等のペプチド結合に作用するEC3.4群に分類される加水分解酵素、フロレチンヒドロラーゼ等のEC3.7群に分類される加水分解酵素等を挙げることができる。

【0035】上記一群のエステラーゼのうち、グリセロールエステルを加水分解し脂肪酸を遊離する酵素を特にリバーゼと呼ぶが、リバーゼは有機溶媒中での安定性が高く収率良くエステル化反応、あるいはエステル交換反応を触媒し、さらに安価入手できることなどから、前述のように有機溶媒中でのポリエステルの合成に広く用いられている。したがって、本発明の硬化方法においても、収率やコストの面からリバーゼを用いることが望ましい。リバーゼには種々の起源のものが使用できるが、好ましいものとして、シードモナス(*Pseudomonas*)属、アルカリゲネス(*Alcaligenes*)属、アクロモバクター(*Achromobacter*)属、カンジダ(*Candida*)属、アスペルギルス(*Aspergillus*)属、リゾブス(*Rhizopus*)属、ムコール(*Mucor*)属等の微生物から得られるリバーゼ類、植物種子から得られるリバーゼ類、動物組織から得られるリバーゼ類、さらにパンクレアチン、ステアブシン等を挙げることができる。中でも好ましくは、シードモナス属、カンジダ属、アスペルギルス属の微生物由来のリバーゼを用いることが望ましい。反応には2種類以上の酵素を混合して用いても良く、また、酵素の安定化や反応後の回収を容易にするために、公知の方法で固定化した酵素を用いることも可能である。

【0036】前述のように、本発明の硬化方法は、有機溶媒中で加水分解酵素が触媒するエステルの加水分解反応の逆反応であるエステル合成反応やエステル交換反応を利用して架橋させることを特徴としている。このため、反応に使用される溶媒は、逆反応の進行に有効に作用し、しかも酵素を失活しないものが望ましい。具体的には、エーテル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、ニトリル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、アミド系溶媒等が好ましく、特に好ましくはエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒等を用いることが望ましい。

また、高分子化合物の重合に用いた溶媒をそのまま用いても良く、2種類以上の溶媒を混合して用いても差し支えない。

【0037】本発明の硬化性樹脂組成物においては、水酸基1.0モルに対して、カルボキシル基を0.2～5.0モル当量含まれていることが好ましく、特に好ましくは0.5～2.0モル当量含まれていることが望ましい。反応温度は-10～100°Cが好ましく、特に好ましくは20～60°Cが望ましい。反応系への加水分解酵素の添加量は、用いる加水分解酵素のエステル合成能により適宜加減すれば良いが、好ましくは反応に関与する高分子化合物と低分子化合物の総重量に対して0.1～100重量%程度、さらに好ましくは0.5～20重量%とすれば良い。このとき、酵素を大量に使用しても副反応は生じず、精製操作においても支障をきたすことはない。

\*

ジメチルホルムアミド (DMF)  
4-ヒドロキシ-1-ブテン  
2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN)

を仕込み、攪拌しながら湯浴中でフラスコ内温度を74°Cに昇温した。そのまま反応を4時間続けた後、AIBNを0.05g添加し、さらに2時間加熱、攪拌を継続し、側鎖に水酸基を有する高分子化合物(A)の溶液を得た。GPCによる分子量測定で、この高分子化合物の数平均分子量(スチレン換算)は25,000であつ

DMF  
4-ヒドロキシ-1-ブテン  
スチレン  
AIBN

を仕込み、攪拌しながら湯浴中でフラスコ内温度を74°Cに昇温した。そのまま反応を4時間続けた後、AIBNを0.05g添加し、さらに2時間加熱、攪拌を継続し、側鎖に水酸基を有する高分子化合物(B)の溶液を得た。GPCによる分子量測定で、この高分子化合物の数平均分子量(スチレン換算)は27,000であつ★

ジメチルアセトアミド (DMAc)  
メタクリル酸  
スチレン  
AIBN

を仕込み、攪拌しながら湯浴中でフラスコ内温度を74°Cに昇温した。そのまま反応を4時間続けた後、AIBNを0.05g添加し、さらに2時間加熱、攪拌を継続し、側鎖にカルボキシル基を有する高分子化合物(C)の溶液を得た。GPCによる分子量測定で、この高分子化合物の数平均分子量(スチレン換算)は29,000☆

DMF  
メタクリル酸  
N-ビニルビロリドン  
AIBN

を仕込み、攪拌しながら湯浴中でフラスコ内温度を74°Cに昇温した。そのまま反応を4時間続けた後、AIBN

\* 【0038】本発明の硬化性樹脂組成物において、加水分解酵素による反応を阻害しないものであれば、用途により、ロジン変成フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂成分、着色剤として黄色、紅色、藍色、墨色等の顔料、その他、レベリング改良剤、増粘剤、可塑剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤等の補助剤を適宜添加しても差し支えない。

【0039】

10 【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】(合成例1)

側鎖に水酸基を有する高分子化合物(A)  
攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ml容四つ口丸底フラスコに、

100ml  
40.0g  
0.5g

【0041】(合成例2)

側鎖に水酸基を有する高分子化合物(B)  
攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ml容四つ口丸底フラスコに、

100ml  
20.0g  
20.0g  
0.5g

【0042】(合成例3)

側鎖にカルボキシル基を有する高分子化合物(C)  
攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ml容四つ口丸底フラスコに、

100ml  
20.0g  
20.0g  
0.5g

【0043】(合成例4)

側鎖にカルボキシル基を有する高分子化合物(D)  
攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ml容四つ口丸底フラスコに、

100ml  
20.0g  
20.0g  
0.5g

Nを0.05g添加し、さらに2時間加熱、攪拌を継続し、側鎖にカルボキシル基を有する高分子化合物(D)の溶液を得た。GPCによる分子量測定で、この高分子化合物の数平均分子量(スチレン換算)は29,000であった。

\*

メチルエチルケトン(MEK)  
メチルメタアクリレート  
スチレン  
AIBN

を仕込み、攪拌しながら湯浴中でフラスコ内温度を74°Cに昇温した。そのまま反応を4時間続けた後、AIBNを0.05g添加し、さらに2時間加熱、攪拌を継続し、側鎖にカルボキシル基のエステルを有する高分子化合物(E)の溶液を得た。GPCによる分子量測定で、この高分子化合物の数平均分子量(スチレン換算)は29,000であった。

MEK  
メチルメタアクリレート  
アクリル酸  
スチレン  
AIBN

を仕込み、攪拌しながら湯浴中でフラスコ内温度を74°Cに昇温した。そのまま反応を4時間続けた後、AIBNを0.05g添加し、さらに2時間加熱、攪拌を継続し、側鎖にカルボキシル基とそのエステルを有する高分子化合物(F)の溶液を得た。GPCによる分子量測定で、この高分子化合物の数平均分子量(スチレン換算)は29,000であった。

MEK  
4-ヒドロキシ-1-ブテン  
アクリル酸  
スチレン  
AIBN

を仕込み、攪拌しながら湯浴中でフラスコ内温度を74°Cに昇温した。そのまま反応を4時間続けた後、AIBNを0.05g添加し、さらに2時間加熱、攪拌を継続し、側鎖に水酸基とカルボキシル基を有する高分子化合物(G)の溶液を得た。GPCによる分子量測定で、この高分子化合物の数平均分子量(スチレン換算)は29,000であった。

MEK  
4-ヒドロキシ-1-ブテン  
アクリル酸  
メチルメタアクリレート  
スチレン  
AIBN

を仕込み、攪拌しながら湯浴中でフラスコ内温度を74°Cに昇温した。そのまま反応を4時間続けた後、AIBNを0.05g添加し、さらに2時間加熱、攪拌を継続し、側鎖に水酸基、カルボキシル基とそのエステルを有する高分子化合物(H)の溶液を得た。GPCによる分子量測定で、この高分子化合物の数平均分子量(スチレン換算)は31,000であった。

## \*【0044】(合成例5)

側鎖にカルボキシル基のエステルを有する高分子化合物(E)  
攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500m1容四つ口丸底フラスコに、

100m1  
20.0g  
20.0g  
0.5g

10×5,000であった。

## 【0045】(合成例6)

側鎖にカルボキシル基とそのエステルを有する高分子化合物(F)  
攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500m1容四つ口丸底フラスコに、

100m1  
10.0g  
10.0g  
20.0g  
0.5g

★は27,000であった。

## 【0046】(合成例7)

側鎖に水酸基とカルボキシル基と有する高分子化合物(G)  
攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500m1容四つ口丸底フラスコに、

100m1  
10.0g  
10.0g  
20.0g  
0.5g

★2,000であった。

## 【0047】(合成例8)

側鎖に水酸基、カルボキシル基とそのエステル有する高分子化合物(H)  
攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500m1容四つ口丸底フラスコに、

100m1  
10.0g  
10.0g  
10.0g  
10.0g  
0.5g

【0048】(実施例1) 上記高分子化合物(A)の溶液14.0gと、高分子化合物(C)の溶液14.0gを混合し、これに0.4gのリバーゼ(シュードモナス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。リバーゼは溶媒に溶解せずに懸濁した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、

50 さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0049】(実施例2～8)実施例1の高分子化合物の組み合わせの代わりに、表1に示した組み合わせの高分子化合物の溶液を混合した以外は、実施例1と同様な操作を行って樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0050】(実施例9)上記高分子化合物(G)の溶液14.0gに0.2gのリバーゼ(シュードモナス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0051】(実施例10)上記高分子化合物(H)の溶液14.0gに0.2gのリバーゼ(シュードモナス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0052】(実施例11)ポリビニルアルコール(PVA)(Aldrich製、平均分子量=13,000～23,000)4.0gと、上記高分子化合物(C)の溶液14.0gを混合し、これに0.4gのリバーゼ(シュードモナス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0053】(実施例12)ポリビニルアルコール(PVA)(Aldrich製、平均分子量=13,000～23,000)4.0gと、上記高分子化合物(D)の溶液14.0gを混合し、これに0.4gのリバーゼ(シュードモナス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0054】(実施例13)ブルラン(PL)(和光純薬工業製、平均分子量=50,000～100,000)4.0gと、上記高分子化合物(C)の溶液14.0gを混合し、これに0.4gのリバーゼ(シュードモナス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0055】(実施例14)ブルラン(PL)(和光純薬工業製、平均分子量=50,000～100,000)4.0gと、上記高分子化合物(D)の溶液14.0gを混合し、これに0.4gのリバーゼ(シュードモナス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0056】(実施例15)ベンタエリスリトール(PT)4.0gと、上記高分子化合物(C)の溶液14.

0gを混合し、これに0.4gのリバーゼ(シュードモナス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0057】(実施例16)ベンタエリスリトール(PT)4.0gと、上記高分子化合物(D)の溶液14.0gを混合し、これに0.4gのリバーゼ(シュードモナス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0058】(実施例17)上記高分子化合物(A)の溶液14.0gと、高分子化合物(C)の溶液14.0gを混合し、これに0.4gのパンクレアチンを添加して、樹脂組成物を調製した。パンクレアチンは溶媒に溶解せずに懸濁した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0059】(実施例18)上記高分子化合物(G)の溶液14.0gに0.2gのパンクレアチンを添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0060】(実施例19)上記高分子化合物(A)の溶液14.0gと、高分子化合物(C)の溶液14.0gを混合し、これに0.4gのタンナーゼ(アスペルギルス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。タンナーゼは溶媒に溶解せずに懸濁した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0061】(実施例20)上記高分子化合物(G)の溶液14.0gに0.2gのタンナーゼ(アスペルギルス属の微生物由来)を添加して、樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0062】(比較例1)上記高分子化合物(A)の溶液14.0gと、高分子化合物(C)の溶液14.0gを混合し樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0063】(比較例2)上記高分子化合物(G)の溶液を1ミルのアブリケーターを用いてガラス板に塗布し、さらに室温で風乾させて塗膜を得た。

【0064】実施例及び比較例で得られた塗膜を、所定時間、温度30°C、相対湿度50%の恒温恒湿槽に保持し、塗膜の硬化試験を行った。塗膜がDMF及びMEKに不溶となったことをもって、塗膜が硬化したものと判断した。結果を表1に示した。

【0065】

表1

実施例及び比較例	樹脂組成物		硬化時間(日)	硬化状況
実施例1	A	C	5	○
実施例2	A	D	5	○
実施例3	A	E	10	○
実施例4	A	F	10	○
実施例5	B	C	10	○
実施例6	B	D	10	○
実施例7	B	E	10	○
実施例8	B	F	10	○
実施例9		G	10	○
実施例10		H	10	○
実施例11	PVA	C	15	○
実施例12	PVA	D	15	○
実施例13	PL	C	15	○
実施例14	PL	D	15	○
実施例15	PT	C	10	○
実施例16	PT	D	10	○
実施例17	A	C	10	○
実施例18		G	15	○
実施例19	A	C	10	○
実施例20		G	15	○
比較例1	A	C	30	×
比較例2		G	30	×

硬化状況: ○, DMF及びMEKに不溶  
×, DMF及びMEKに可溶

【0066】本発明の加水分解酵素を含む硬化性樹脂組成物は、塗膜形成後5~15日でDMF及びMEKに不溶となり、硬化が認められた。これに対し、加水分解酵素を含まないものでは、塗膜形成後30日でも硬化が認められず、硬化反応が添加された加水分解酵素のエステル合成反応及びエステル交換反応によるものであることが示された。

【0067】

【発明の効果】本発明は、水酸基とカルボキシル基又はそのエステルを有し、さらに加水分解酵素を含むことを 40

特徴とする硬化性樹脂組成物、並びに無溶剤あるいは非水系の有機溶剤中で上記樹脂組成物を硬化させる方法であり、有機溶媒中で加水分解酵素を触媒として反応させることで、塗料、インキ等の塗膜形成材料、接着剤等に有用な硬化物を得ることができる。加水分解酵素によるエステルの加水分解反応の逆反応であるエステル合成反応やエステル交換反応を利用する本発明の硬化方法を用いれば、ドライヤー等の添加や加熱などを必要としない温和な条件で架橋反応を行うことが可能である。